

## 明 細 書

## オレフィンの三量化触媒

## 技術分野

- 5      本発明はオレフィンの三量化触媒およびその触媒を用いたオレフィンの三量化方法に関するものである。

## 背景技術

- タンタル化合物を用いてオレフィン、特にエチレンを選択的に三量化する方法として、
- 10    US6344594、J. Am. Chem. Soc., 2001, 123, 7423 には、タンタル化合物とアルキル化剤よりなる触媒組成物が知られており、アルキル化剤としては、テトラメチルスズ、テトラエチルスズ、アリルトリフェニルスズ、テトラ-*n*-ブチルスズ、テトラフェニルスズ、ジメチル亜鉛、ジエチル亜鉛、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、メチルアルミノキサン、ジメチルアルミニウムクロリド、メチルリチウム、*n*-ブチルリチウム、*tert*-ブチルリチウム、フェニルリチウム、メチルマグネシウムブロミドなどのアルキル化剤が開示されてい
- 15    る。しかしながら前記文献に開示された触媒組成物を用いたエチレンの三量化方法では、触媒活性が必ずしも十分ではないという問題がある。

## 発明の開示

- 20      本発明によれば、良好な触媒活性を有する触媒が得られ、当該触媒を用いて効率よくオレフィンの三量化を行うことができる。

すなわち、本発明は、(A) タンタル化合物および (B) 有機金属化合物を含有し、(B) 有機金属化合物が下記 (1) ~ (5) のうちの少なくとも一の基を含むオレフィンの三量化触媒

- 25      (1) 炭素数 4 ~ 15 の分岐しているかあるいはシクロアルキル置換している 1 級アルキル基、
- (2) 炭素数 7 ~ 15 のアリール置換の 1 級アルキル基、
- (3) 炭素数 4 ~ 15 の 3-アルケニル基、

(4) 炭素数3～15のアリール基で置換されていてもよい2級アルキル基または炭素数3～15の環状アルキル基および

(5) 炭素数4～15の2級アルケニル基、さらに、上記のオレフィンの三量化触媒の存在下でオレフィンを三量化する方法を提供するものである。

5

発明を実施するための最良の形態

本発明の(A) タンタル化合物としては、ハロゲン化タンタル、タンタルアルコキシドなどが挙げられる。好ましくはハロゲン化タンタルであり、さらに好ましくはふっ化タンタル(V)、塩化タンタル(V)、臭化タンタル(V)、沃化タンタル(V)などが挙げられる。

10 本発明で使用される(B) 有機金属化合物を構成する(1)～(5)の基について説明する。

(1) 炭素数4～15の分岐しているかあるいはシクロアルキル置換している1級アルキル基としては、具体的にイソブチル基、2-メチルブチル基、2-エチルブチル基、2,2-ジメチルプロピル基、イソペンチル基、2-メチルペンチル基、イソヘキシル基、2-メチルヘキシル基、2-エチルヘキシル基、シクロペンチルメチル基、シクロヘキシルメチル基などが  
15 挙げられる。好ましくはイソブチル基、2-メチルブチル基、2-メチルペンチル基、シクロペンチルメチル基、シクロヘキシルメチル基などが挙げられ、さらに好ましくはイソブチル基が挙げられる。

(2) 炭素数7～15のアリール置換の1級アルキル基としては、具体的にベンジル基、2-フェニルエチル基、2-フェニルプロピル基などが挙げられる。好ましくは2-フェニルエ  
20 チル基が挙げられる。

(3) 炭素数4～15の3-アルケニル基(ホモアリル型基)としては、具体的に3-ブテニル基、2-メチル-3-ブテニル基、3-メチル-3-ブテニル基などが挙げられる。好ましくは、炭素数4～15の1級もしくは2級の3-アルケニル基が挙げられ、具体的には、3-ブテニル基が挙げられる。

25 (4) 炭素数3～15のアリール基で置換されていてもよい2級アルキル基または炭素数3～15の環状アルキル基としては、具体的にイソプロピル基、sec-ブチル基、2-(3-メチル)-ブチル基、2-ペンチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、1-フェニルエチル基などが挙げられる。好ましくはイソプロピル基、sec-ブチル基、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、1-フェニルエチル基などが挙げられる。

(5) 炭素数4~15の2級アルケニル基としては、具体的に1-メチル-2-プロペニル基、3-(1-ペンテニル)基、3-(4-メチル-1-ペンテニル)基、1,2-ジメチル-2-プロペニル基などが挙げられる。好ましくは1-メチル-2-プロペニル基が挙げられる。

- 5 上記のうち、(B)有機金属化合物としては、イソプロピル基、イソブチル基、sec-ブチル基、3-ブテニル基、シクロペンチルメチル基、シクロヘキシルメチル基、1-フェニルエチル基および2-フェニルエチル基のうちの少なくとも一種を含むものが一層好ましく、イソブチル基を含むものが最も好ましい。

本発明の(B)有機金属化合物は、以下に挙げるアルキル化剤を含むものである。

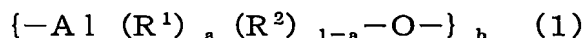
- 10 (B)有機金属化合物の具体例としては、例えば、上記アルキル基をもつアルキルリチウム、アルキルマグネシウムハライド、アルキルアルミニウム、アルキルアルミノキサン、アルキルスズなどが挙げられる。

- アルキルリチウムとしては、具体的にイソプロピルリチウム、sec-ブチルリチウム、イソブチルリチウム、シクロペンチルリチウム、2,2-ジメチルプロピルリチウム、シクロヘキシルリチウム、1-フェニルエチルリチウム、2-フェニルエチルリチウムなどが挙げられ  
15 る。好ましくは、イソプロピルリチウム、sec-ブチルリチウム、イソブチルリチウムなどが挙げられる。

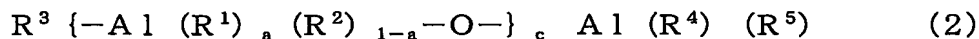
- アルキルマグネシウムハライドとしては、具体的にイソプロピルマグネシウムハライド、シクロペンチルマグネシウムハライド、2,2-ジメチルプロピルマグネシウムハライド、シクロヘキシルハライド、1-メチル-2-プロペニルマグネシウムハライド、2-フェニルエチル  
20 ルマグネシウムハライド、3-ブテニルマグネシウムハライド、シクロプロピルマグネシウムハライド、sec-ブチルマグネシウムハライド、イソブチルマグネシウムハライド、2-エチルヘキシルマグネシウムハライド、2-エチルブチルマグネシウムハライドなどが挙げられる。好ましくは、イソプロピルマグネシウムハライド、シクロペンチルマグネシウムハライド、シクロヘキシルハライド、2-フェニルエチルマグネシウムハライド、3-ブテニルマグネシ  
25 ウムハライド、sec-ブチルマグネシウムハライド、イソブチルマグネシウムハライドなどが挙げられ、さらに好ましくはイソプロピルマグネシウムハライド、sec-ブチルマグネシウムハライド、イソブチルマグネシウムハライドが挙げられる。上記アルキルマグネシウムハライドのハライドとしては、塩素、臭素、ヨウ素などが挙げられる。

アルキルアルミニウムとしては、具体的にトリイソプロピルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリ-sec-ブチルアルミニウム、トリシクロペンチルアルミニウム、トリ(2, 2-ジメチルプロピル)アルミニウム、トリシクロヘキシルアルミニウム、ジイソプロピルアルミニウムクロリド、イソプロピルアルミニウムジクロリド、ジイソブチルアルミニウムクロリド、イソブチルアルミニウムジクロリド、ジ-sec-ブチルアルミニウムクロリド、sec-ブチルアルミニウムジクロリド、ジイソブチルアルミニウムヒドリドなどが挙げられる。好ましくは、トリイソプロピルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリ-sec-ブチルアルミニウム、ジイソブチルアルミニウムクロリド、イソブチルアルミニウムジクロリド、ジイソブチルアルミニウムヒドリドなどが挙げられる。さらに好ましくはトリイソブチルアルミニウムが挙げられる。

アルキルアルミノキサンとしては、式(1)で示される構造を有する環状のアルミノキサン、または式(2)で示される構造を有する線状のアルミノキサンが挙げられる。



(式中R<sup>1</sup>は水素原子もしくは炭素数1～8の炭化水素基を表し、R<sup>2</sup>は分岐を持つ炭素数4～15の1級アルキル基、アリール基を置換基として持つ炭素数7～15の1級アルキル基、炭素数4～15のホモアリル基、炭素数3～15の2級アルキル基、もしくは炭素数4～15の2級アルケニル基を表し、aは0以上1未満の数を、bは2以上の整数を表す)



(式中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、aは上記と同じ意味を表し、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>は同一または相異なって水素原子もしくは炭素数1～8の炭化水素基を表し、cは1以上の整数を表す。)

R<sup>1</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>における炭素数1～8の炭化水素基として、具体的にはメチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、イソブチル基、tert-ブチル基などが挙げられる。好ましくはメチル基、イソブチル基などが挙げられる。R<sup>2</sup>における分岐を持つ炭素数4～15の1級アルキル基、アリール基を置換基として持つ炭素数7～15の1級アルキル基、炭素数4～15のホモアリル基、炭素数3～15の2級アルキル基、もしくは炭素数4～15の2級アルケニル基として、具体的には上記で示した置換基が挙げられる。好ましくはイソブチル基が挙げられる。aは0以上1未満の数を表す。bは2以上の整数であり、cは1以上の整数を表す。好ましくは、bは2～40の整数、cは1～40の整数である。

アルミノキサンとしては、具体的にモディファイドメチルアルミノキサン（メチルアルミノキサンのメチル基の一部がイソブチル基で置換されたアルミノキサン）、イソブチルアルミノキサンが挙げられる。

上記のアルミノキサンは各種の方法で造られる。その方法については特に制限はなく、公知の方法に準じて造ることができる。例えば、トリアルキルアルミニウム（例えば、トリイソブチルアルミニウムなど）を適当な有機溶剤（ベンゼン、脂肪族炭化水素など）に溶かした溶液を水と接触させることにより造ることができる。また、トリアルキルアルミニウム（例えば、トリイソブチルアルミニウムなど）を、結晶水を含んでいる金属塩（例えば、硫酸銅水和物など）に接触させて造る方法が例示できる。なお、市販品を用いることもできる。アルキルスズとしては、具体的にテトライソプロピルスズ、イソプロピルトリメチルスズ、テトライソブチルスズ、テトラ（２，２－ジメチルプロピル）スズ、ジイソブチルスズジクロライド、テトラ－sec－ブチルスズ、テトラシクロヘキシルスズなどが挙げられる。好ましくはテトライソプロピルスズ、テトライソブチルスズ、テトラ－sec－ブチルスズなどが挙げられる。

上記アルキル化剤は単独で使用することもできるが、２種類以上を混合して使用することもできる。

本発明のタンタル化合物、アルキル化剤からなるオレフィンの三量化触媒は、タンタル化合物とアルキル化剤を接触させることで調製できる。調整方法は特に限定されないが、例えばタンタル化合物とアルキル化剤を溶媒中で接触させる、もしくは無溶媒で接触させた後、溶媒を添加することにより調製できる。タンタル化合物とアルキル化剤の接触を前もって行い、その後オレフィンと接触させて三量化反応を実施することもできるが、タンタル化合物とアルキル化剤の接触をオレフィン存在下で行い、タンタル化合物とアルキル化剤を接触させると同時に三量化反応を開始することも可能である。なお、これら原料の混合順序は特に制限されないが、タンタル化合物にアルキル化剤を添加してゆくほうが好ましい。

本発明の触媒を調製する際および三量化反応においては、溶媒が使用される。ここで使用される溶媒の例としては、例えば、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、イソオクタン、シクロペンタン、メチルシクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、シクロオクタン、デカリン等の脂肪族炭化水素、ベンゼン、トルエン、キシレン、クメン、エチルベンゼン、モノクロロベンゼン、ジクロロベンゼン等の芳香族炭化水素、ジクロロメタン、クロロホルム、四塩化炭素、ジクロロエタン等のハロゲン化炭化水素等が挙げられる。また、

三量化反応原料のオレフィン類そのもの、あるいは反応生成物例えば、1-ブテン、ヘキセン、オクテン等のオレフィン類を溶媒とすることもできる。

使用する溶媒の好ましいものとしては芳香族炭化水素が挙げられ、さらにより好ましくはベンゼン、トルエン、キシレン、モノクロロベンゼン、ジクロロベンゼンなどが挙げられる。こ

5 れらの溶媒は単独で使用してもよいし、2種類以上を混合して使用してもよい。

本発明の触媒を調製する際のタンタル化合物の濃度は、特に制限されないが、通常、溶媒1リットルあたり、0.0001マイクロモル～100ミリモル、好ましくは0.001マイクロモル～10ミリモルの範囲である。

本発明の触媒を調製する際のアルキル化剤の使用量は、通常、アルキル基換算でタンタル化合物に対し0.5～4モル倍であり、好ましくは0.7～3モル倍、より好ましくは1～2.5モル倍の範囲である。ここで、アルキル基換算とはタンタル化合物と反応しうるアルキル基数が何モル倍に相当するかを示す数であり、タンタル化合物に対するアルキル化剤のモル数とアルキル化剤が持つアルキル基数の積で示すことができる。例えば、タンタル化合物に対し、1モル倍のイソプロピルリチウムならば、アルキル基換算で1モル倍であり、1モル倍のジイソプロピル亜鉛ならばアルキル基換算で2モル倍であるといえる。

本発明の触媒を調製する際の温度は、通常、-100～250℃、好ましくは-78～150℃である。調製時間は特に限定されないが、通常0分～24時間である。

本発明の触媒を調製する際および三量化反応時は、操作を不活性ガス雰囲気下で、水との接触を避けて行うことが好ましく、使用する化合物はあらかじめ十分に乾燥しておくことが好ましい。

このようにして調製した触媒を用いてオレフィンの三量化反応を実施する。本発明の触媒の使用量は特に制限されないが、通常、溶媒1リットルあたり、0.001マイクロモル～100ミリモル、好ましくは0.01マイクロモル～10ミリモルの範囲である。

本発明において原料として使用されるオレフィンとしては、例えば、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-ヘプテン、1-オクテン、1-ノネン、1-デセン等の $\alpha$ -オレフィン類、2-ブテン、2-ペンテン、2-ヘキセン、3-ヘキセン、2-オクテン、3-オクテン、4-オクテン等の内部オレフィン、イソブチレン、3-メチル-1-ブテン、4-メチル-1-ペンテン、2-エチル-1-ヘキセン等の分岐オレフィン類等、

及び1, 3-ブタジエン、イソプレン、1, 4-ペンタジエン、1, 5-ヘキサジエン等のジオレフィン類等が挙げられる。

本反応の触媒は、特にエチレンの三量化反応に好適であり、高活性かつ高選択的に1-ヘキセンを得ることができる。

- 5      本発明の三量化反応の温度は、通常、 $-100\sim 250^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $150^{\circ}\text{C}$ 以下であり、より好ましくは $0\sim 200^{\circ}\text{C}$ であり、更に好ましくは $10\sim 80^{\circ}\text{C}$ である。反応圧力は、通常、絶対圧力が常圧～加圧条件下であり、好ましくは常圧～ $300\text{MPa}$ であり、より好ましくは常圧～ $30\text{MPa}$ である。反応時間は特に限定されないが、通常0分～24時間である。

- 10      原料オレフィン、前記圧力を保つように連続的に供給してもよいし、反応開始時に前記圧力で封入して反応させてもよい。また、窒素、アルゴン、ヘリウムなどで希釈したオレフィンを使用してもよい。

- 15      本反応は、回分式、半連続式、連続式のいずれでも実施しうる。反応終了後、反応液に例えば、水、アルコール、塩酸、水酸化ナトリウム水溶液等の失活剤を添加して反応を停止させる。反応停止後、失活した触媒を、水またはアルカリ水溶液による抽出等の公知の脱灰処理方法により除去後、蒸留や抽出といった公知の操作により目的とするオレフィンを分離することができる。

なお、オレフィンの三量化反応を実施するに際し、反応系内の水分量がタンタル原子の50モル倍以下であること、反応系内の分子状酸素がタンタル原子の10モル倍以下であることが好ましい。

20

#### 実施例

以下に、本発明を実施例を用いて更に詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

25      実施例1

オートクレーブに常圧エチレン雰囲気下で、全量が5mlとなるようにトルエンを仕込み、ここに五塩化タンタル $22.4\text{mg}$ をトルエン $10\text{ml}$ に溶解させた溶液 $0.8\text{ml}$ （五塩化タンタルとして $5\mu\text{mol}$ ）を加え、温度を $40^{\circ}\text{C}$ に安定させた後、エチレンを $0.6\text{MPa}$ まで加圧し安定させた。そこにトリイソブチルアルミニウム（東ソーファインケミカル製、0.

25 mol/l-トルエン溶液) 13  $\mu$ l (3.3  $\mu$ mol) を仕込み、表1に示した時間反応させた。反応容器を室温まで冷却し、次いで常圧に戻した。反応液をガスクロマトグラフィーにより分析した。また、反応液に含まれる固体分を、ろ紙を用いてろ別し、これを風乾後、減圧下で乾燥してその重量を測定した。結果を表1に示す。

5

## 実施例2

表1に示したアルキル化剤の種類、仕込み量、反応時間以外は実施例1と同様に操作した。結果を表1に示す。なお、PBAOとはポリイソブチルアルミノキサンを示す。

実施例	1	2
TaCl5: $\mu$ mol	5.0	5.0
アルキル化剤 $\mu$ mol	TIBA 3.3	PBAO 10.0
反応時間: 時間	0.44	1.5
反応温度: °C	40	40
組成: wt%		
C4	10.3(99.0)	3.4(91.2)
C6	84.2(99.0)	95.4(98.7)
C8	0.9(0)	0.0
C10	3.7(0)	1.2(0)
C12	0.0	0.0
C14	0.2(0)	0.0
C16	0.0	0.0
固体成分(PE)	0.7	0.0
活性: mol/(mol(cat)-hr)		
1-ブテン	190	9
1-ヘキセン	1034	176
1-オクテン	0	0
1-デセン	0	0
1-ドデセン	0	0
1-テトラデセン	0	0
1-ヘキサデセン	0	0

C4: ブテン, C6: ヘキセン, C8: オクテン, C10: デセン,  
C12: ドデセン, C14: テトラデセン, C16: ヘキサデセン  
組成中の括弧内の数字は各成分中の直鎖 $\alpha$ -オレフィン純度  
((直鎖 $\alpha$ -オレフィン/各成分異性体の合計) $\times 100$ )  
TIBA: トリイソブチルアルミニウム,  
PBAO: ポリイソブチルアルミノキサン(東ソーファインケミカル製)



## 実施例 3

オートクレーブに常圧エチレン雰囲気下で、全量が5 ml となるようにトルエンを仕込み、ここに五塩化タンタル167.9 mg をトルエン15 ml に懸濁させた溶液0.8 ml (五塩化タンタルとして25  $\mu\text{mol}$ ) を加え、温度を40°Cに安定させた後、エチレンを0.6 MPa まで加圧し安定させた。そこにMMAO-3A (モディファイドメチルアルミノキサン、東ソーファインケミカル製、1.9 mol/lトルエン溶液) 26  $\mu\text{l}$  (50  $\mu\text{mol}$ ) を仕込み、0.2時間反応させた。反応容器を室温まで冷却し、次いで常圧に戻した。反応液をガスクロマトグラフィーにより分析した。また、反応液に含まれる固体分を、ろ紙を用いてろ別し、これを風乾後、減圧下で乾燥してその重量を測定した。結果を表2に示す。

## 10 比較例 1

実施例3においてMMAO-3Aの代わりにジメチル亜鉛を用い、表2に示した反応時間で反応を行った以外は実施例3と同様に操作した。結果を表2に示す。

表 2

	実施例3	比較例1
TaCl <sub>5</sub> : $\mu\text{mol}$	25	25
アルキル化剤 $\mu\text{mol}$	MMAO-3A 50	ZnMe <sub>2</sub> 25
反応時間: 時間	0.2	1.3
反応温度: °C	40	40
組成: wt%		
C4	3.3(100)	12.3(98.4)
C6	87.4(97.4)	76.4(86.9)
C8	3.1(3.2)	1.9(0)
C10	6.2(0)	3.4(0)
C12	0.6(16.7)	0.2(0)
C14	1.2(0)	0.0
C16	0.0	0.0
固体成分(PE)	1.4	0.0
活性: mol/(mol(cat)-hr)		
1-ブテン	33	12
1-ヘキセン	568	42
1-オクテン	0	0
1-デセン	0	0
1-ドデセン	0	0
1-テトラデセン	0	0
1-ヘキサデセン	0	0

C4: ブテン, C6: ヘキセン, C8: オクテン, C10: デセン,

C12: ドデセン, C14: テトラデセン, C16: ヘキサデセン

組成中の括弧内の数字は各成分中の直鎖 $\alpha$ -オレフィン純度

((直鎖 $\alpha$ -オレフィン/各成分異性体の合計) $\times 100$ )

MMAO-3A: モディファイドメチルアルミノキサン(東ソーファインケミカル製)

## 実施例 4

オートクレープに常圧エチレン雰囲気下で、全量が5mlとなるようにトルエンを仕込み、ここに五塩化タンタル100.3mgをトルエン14mlに懸濁させた溶液125 $\mu$ l（五塩化タンタルとして2.5 $\mu$ mol）を加え、温度を70℃に安定させた後、エチレンを0.6 MPaまで加圧し安定させた。そこにトリイソブチルアルミニウム（TIBA、東ソーファインケミカル製、0.025mol/l—トルエン溶液）67 $\mu$ l（1.7 $\mu$ mol）を仕込み、3時間反応させた。反応容器を室温まで冷却し、次いで常圧に戻した。反応液をガスクロマトグラフィーにより分析した。また、反応液に含まれる固体分を、ろ紙を用いてろ別し、これを風乾後、減圧下で乾燥してその重量を測定した。結果を表3に示す。

10

## 実施例 5

実施例4において、溶媒をトルエンの代わりにo-ジクロロベンゼンを用いた以外は実施例4と同様に操作した。結果を表3に示す。

## 15 比較例 2

実施例4において、トリイソブチルアルミニウムの代わりにジメチル亜鉛を用いた以外は実施例4と同様に操作した。結果を表3に示す。

20

25

30

表3

実施例	4	5	比較例2
TaCl <sub>5</sub> : $\mu$ mol	2.5	2.5	3
アルキル化剤 $\mu$ mol	TIBA 1.7	TIBA 1.7	ZnMe <sub>2</sub> 3
反応時間: 時間	3.0	3.0	3.0
反応温度: °C	70	70	70
溶媒	トルエン	<i>o</i> -ジクロロベンゼン	トルエン
組成: wt%			
C4	1.1(100)	1.0(100)	0.2(100)
C6	94.4(99.9)	86.9(99.8)	96.5(100)
C8	0.1(0.0)	0.7(0.0)	0.1(100)
C10	4.3(65.1)	10.8(50.9)	3.2(0)
C12	0.0	0.0	0.0
C14	0.0	0.6(0.0)	0.0
C16	0.0	0.0	0.0
固体成分(PE)	0.0	0.0	0.0
活性: mol/(mol(cat)-hr)			
1-ブテン	6	8	0
1-ヘキセン	356	460	100
1-オクテン	0	0	0
1-デセン	3	5	0
1-ドデセン	0	0	0
1-テトラデセン	0	0	0
1-ヘキサデセン	0	0	0

C4: ブテン, C6: ヘキセン, C8: オクテン, C10: デセン,  
 C12: ドデセン, C14: テトラデセン, C16: ヘキサデセン  
 組成中の括弧内の数字は各成分中の直鎖 $\alpha$ -オレフィン純度  
 ((直鎖 $\alpha$ -オレフィン/各成分異性体の合計) $\times 100$ )

## 産業上の利用可能性

本発明によれば、良好な触媒活性を有する触媒が得られ、当該触媒を用いて効率よくオレフ

5   インの三量化を行うことができる。

## 請 求 の 範 囲

1. (A) タンタル化合物および (B) 有機金属化合物を含有し、(B) 有機金属化合物が下記 (1) ~ (5) のうちの少なくとも一の基を含む触媒。

(1) 炭素数 4 ~ 15 の分岐しているかあるいはシクロアルキル置換している 1 級アルキル基、

5 (2) 炭素数 7 ~ 15 のアリール置換の 1 級アルキル基、

(3) 炭素数 4 ~ 15 の 3-アルケニル基、

(4) 炭素数 3 ~ 15 のアリール基で置換されていてもよい 2 級アルキル基または炭素数 3 ~ 15 の環状アルキル基および

(5) 炭素数 4 ~ 15 の 2 級アルケニル基

10 2. (A) タンタル化合物がハロゲン化タンタルである請求項 1 に記載の触媒。

3. (B) 有機金属化合物が、イソプロピル基、イソブチル基、sec-ブチル基、ホモアリル基、シクロペンチルメチル基、シクロヘキシルメチル基、1-フェネチル基および 2-フェネチル基のうちの少なくとも一種を含む請求項 1 または請求項 2 に記載の触媒。

4. (B) 有機金属化合物がイソブチル基を含む請求項 1 または請求項 2 に記載の触媒。

15 5. (B) 有機金属化合物が、イソプロピルマグネシウムハライド、イソブチルマグネシウムハライド、sec-ブチルマグネシウムハライド、シクロペンチルマグネシウムハライド、シクロヘキシルマグネシウムハライド、1-フェネチルマグネシウムハライド、2-フェネチルマグネシウムハライド、イソプロピルリチウム、イソブチルリチウム、sec-ブチルリチウム、シクロペンチルリチウム、シクロヘキシルリチウム、1-フェネチルリチウム、2-フェネチルリチウム、トリイソプロピルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリsec-ブチルアルミニウム、トリシクロヘキシルアルミニウム、イソブチルアルミニウムジクロライド、ジイソブチルアルミニウムクロライド、ジイソブチルアルミニウムハライド、モディファイドメチルアルミノキサン、イソブチルアルミノキサン、テトライソプロピルスズ、イソプロピルトリメチルスズ、テトライソブチルスズまたはジイソブチルスズジハライドである請求項 1 または請求項 2  
20  
25 に記載の触媒。

6. (B) 有機金属化合物が、トリイソブチルアルミニウム、モディファイドメチルアルミノキサンまたはイソブチルアルミノキサンである請求項 1 または請求項 2 に記載の触媒。

7. (B) 有機金属化合物が、アルキル基換算で (A) タンタル化合物に対して 0.5 ~ 3 モル倍である請求項 1 ~ 請求項 6 に記載の一の請求項に記載の触媒。
8. オレフィンがエチレンである請求項 1 ~ 請求項 7 のうちの一の請求項に記載の触媒。
9. (A) タンタル化合物と (B) 有機金属化合物を接触させることにより得られる請求項 1 ~ 請求項 8 のうちの一の請求項に記載の触媒。
10. 請求項 1 ~ 請求項 9 のうちの一の請求項に記載の触媒の存在下でオレフィンを三量化するオレフィンの三量化方法。
11. 絶対圧力が常圧 ~ 加圧条件下で実施する請求項 10 に記載のオレフィンの三量化方法。
12. 絶対圧力が常圧 ~ 30 MPa である請求項 11 に記載のオレフィンの三量化方法。
- 10 13. 温度 150°C 以下で行う請求項 10 ~ 請求項 12 のうちの一の請求項に記載のオレフィンの三量化方法。
14. 温度 10 ~ 80°C で行う請求項 13 に記載のオレフィンの三量化方法。
15. 溶媒の存在下で行う請求項 10 ~ 請求項 14 のうちの一の請求項に記載のオレフィンの三量化方法。
- 15 16. 溶媒が芳香族化合物である請求項 15 に記載のオレフィンの三量化方法。
17. 溶媒がベンゼン、トルエン、キシレン、クロロベンゼンおよびジクロロベンゼンのうちの少なくとも一種である請求項 15 に記載のオレフィンの三量化方法。
18. オレフィンがエチレンである請求項 10 ~ 請求項 17 のうちの一の請求項に記載のオレフィンの三量化方法。